

# Crude oils containing ether carboxylic acids - to prevent asphaltenes from forming during storage and transportation

**Patent Number : DE19730085**

*International patents classification : C07C-059/125 C10L-001/14 C10L-001/18 E21B-000/00 E21B-037/06 B01F-017/44 C10G-075/04 C10L-001/10*

**• Abstract :**

DE19730085 A Crude oils and products derived from them contain ether carboxylic acids of formula:  $RO(CH_2CHR_1O)_x(CH_2CHR_2O)_y-CH_2CO_2H$  (where, R = 6-22C alkyl, alkenyl or 6-20C alkylaryl; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = H, or methyl; and x and y = 0-20, x + y = 1-20) as asphaltene dispersants. ADVANTAGE - Asphaltenes are prevented from forming in crude oils during storage and transportation. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19730085 A1 19990121 DW1999-09 C10L-001/14 4p \* AP: 1997DE-1030085 19970714

**WO9904138** A1 19990128 DW1999-11 E21B-037/06

Ger AP: 1998WO-EP04158 19980706 DSNW: BR CA CN CU HU ID MX NO SG DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

NO200000165 A 20000112 DW2000-21 E21B-000/00 AP:

1998WO-EP04158 19980706; 2000NO-0000165 20000112

EP-995012 A1 20000426 DW2000-25 E21B-037/06 Ger FD:

Based on WO9904138 AP: 1998EP-0939618 19980706; 1998WO-EP04158 19980706 DSR: DE FR GB IT SE

**US6063146** A 20000516 DW2000-31 C10L-001/18

AP: 1998US-0114605 19980713

BR9811691 A 20000926 DW2000-51 E21B-037/06 FD: Based

on WO9904138 AP: 1998BR-0011691 19980706; 1998WO-

EP04158 19980706

CN1263581 A 20000816 DW2000-55 E21B-037/06 AP:

1998CN-0807194 19980706

EP-995012 B1 20010321 DW2001-17 E21B-037/06 Ger FD:

Based on WO9904138 AP: 1998EP-0939618 19980706; 1998WO-

EP04158 19980706 DSR: DE FR GB IT SE

DE59800567 G 20010426 DW2001-24 E21B-037/06 FD: Based

on EP-995012; Based on WO9904138 AP: 1998DE-5000567

19980706; 1998EP-0939618 19980706; 1998WO-EP04158

19980706

MX2000000520 A1 20010801 DW2002-38 E21B-037/06 AP:

2000MX-0000520 20000113

TW-466269 A 20011201 DW2002-52 C07C-059/125 AP:

1998TW-0111259 19980710

NO-316403 B1 20040119 DW2004-07 E21B-037/06 FD:

Previous Publ. NO200000165 AP: 1998WO-EP04158 19980706;

2000NO-0000165 20000112

MX-220659 B 20040528 DW2005-01 E21B-037/06 FD: Based

on WO9904138 AP: 1998WO-EP04158 19980706; 2000MX-

0000520 20000113

Priority n° : 1997DE-1030085 19970714

Covered countries : 29

Publications count : 13

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CLRN) CLARIANT GMBH

Inventor(s) : FEUSTEL M; KLUG P; MILLER D; VOLLMER A

**• Accession codes :**

Accession N° : 1999-096750 [09]

Sec. Acc. n° CPI : C1999-028735

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W10 A12-W12C E10-C04D3 H01-D09

Derwent Classes : A25 A97 E19 H01 Q49

Compound Numbers : 9909-CGU01-K 9909-CGU01-U

**• Update codes :**

Basic update code : 1999-09

Equiv. update code : 1999-11; 2000-21; 2000-25; 2000-31; 2000-51; 2000-55; 2001-17; 2001-24; 2002-38; 2002-52; 2004-07; 2005-01

**Others :**

API Access. Nbr

API 9910574

UE4

2001-03; 2001-05; 2002-06; 2002-08; 2004-01; 2005-01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>E21B 37/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04138</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04158 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. Juli 1998 (06.07.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 30 085.5 14. Juli 1997 (14.07.97) DE  <b>(71) Anmelder:</b> CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> MILLER, Dennis; Breslauerstrasse 20, D-65779 Kelkheim (DE). VOLLMER, Axel; Beethovenstrasse 16, D-65830 Krißfel (DE). FEUSTEL, Michael; Auf der Nonnenwiese 34, D-55278 Königernheim (DE). KLUG, Peter; Lessingstrasse 86, D-63762 Grossostheim (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, CU, HU, ID, MX, NO, SG, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> ETHER CARBOXYLIC ACIDS AS ASPHALT DISPERSANTS IN CRUDE OILS <b>(54) Bezeichnung:</b> ETHERCARBONSÄUREN ALS ASPHALTEN-DISPERGATOREN IN ROHÖLEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to crude oils and products derived therefrom containing asphalt dispersants in the form of ether carboxylic acids of general formula <math>RO(CH_2CHR_1O)_x(CH_2CHR_2O)_yCH_2-CO_2H</math>, wherein the substituents have the meanings given in the description.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Rohöle und davon abgeleitete Produkte, enthaltend als Asphalt-Dispergator Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel <math>RO(CH_2CHR_1O)_x(CH_2CHR_2O)_yCH_2-CO_2H</math>, worin die Substituenten die in der Beschreibung definierte Bedeutung aufweisen.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Ethercarbonsäuren als Asphaltene-Dispergatoren in Rohölen

10

Asphaltene sind Bestandteile von Rohölen. Sie enthalten eine Vielzahl von Strukturen, besonders hochmolekulare kondensierte aromatische Komponenten mit Heteroatomen. Angesichts der Komplexität ihrer Chemie werden Asphaltene als die Ölfraction beschreiben, die in Benzol, aber nicht in n-Pentan löslich ist.

15

Im Rohöl liegen Asphaltene normalerweise als kolloidale Dispersion vor. Diese wird durch Ölharze stabilisiert.

20

Asphaltene können während der Produktion, der Raffination, des Transports und der Lagerung von Rohöl und davon abgeleiteten Produkten, wie z.B. schweres Heizöl oder Schiffsöl, ausfallen. Gemeinsame Ursachen für dieses Ausfallen sind ein Absinken der Temperatur oder ein Wechsel in der Zusammensetzung (z.B. Verdampfung von leicht flüchtigen Bestandteilen). Asphaltene können auch beim Fließen durch poröse Medien ausfallen. Fluten mit CO<sub>2</sub> während des Förderprozesses kann Asphaltene zum Flokkulieren oder zum Ausfallen bringen.

25

Manche Öle enthalten Kohlenwasserstoffwachse, die bei niedrigen Temperaturen ausfallen. Wechselwirkungen zwischen dem Ausfallen von Wachs und Asphaltenen können die Gesamtmenge an ausgefallener Substanz oder deren Bildungsgeschwindigkeit erhöhen.

30

Ausgefallene Asphaltene verursachen Probleme bei der Produktion und bei der Verarbeitung von Rohölen. Asphaltene schlagen sich nieder in Ventilen, Rohren und Fördereinrichtungen. An heißen Oberflächen, wie beispielsweise Wärmetauschern, kann die Carbonisierung dieser Niederschläge ihre Entfernung sehr schwierig machen. Die Niederschläge reduzieren den Wirkungsgrad von Anlagen und können im schlimmsten Fall zu einer kompletten Blockierung und zu einem Produktionsstop führen, was hohe Kosten verursacht.

35

Schweröle, die oft zum Antrieb von Schiffen verwendet werden, enthalten beträchtliche Mengen an Asphaltenen. Das Ausfallen von Asphaltenen kann sowohl zu schlechter Verbrennung als auch zu Schwierigkeiten bei der Handhabung und bei der Lagerung des Treibstoffes führen.

5

Bitumen, Schweröle und Rückstände werden manchmal mit Lösemittel verdünnt, um die Viskosität für den Transport zu reduzieren. Wenn dabei Asphaltene ausfallen, so ergeben sich damit Probleme bei der Handhabung.

10 Das Ausfallen von Asphaltenen kann durch kleine Mengen an Dispergatoren verhindert oder verringert werden. Diese Substanzen zeigen einen oder mehrere der folgenden Effekte:

- a) Die Menge an Niederschlag wird reduziert;
- b) der Niederschlag bildet sich langsamer;
- 15 c) der Niederschlag ist feiner verteilt; und
- d) die Neigung des Niederschlages, sich auf Oberflächen abzulagern, wird reduziert.

20 Wenn sich bereits Niederschläge an Asphaltenen gebildet haben, können sie durch den Gebrauch von Lösemitteln entfernt werden. Die Zugabe eines Dispergators kann die Wirksamkeit dieser Lösemittel verbessern.

Eine Vielzahl von Asphalt-Dispergatoren sind bereits bekannt.

25 CA 2 029 465 und CA 2 075 749 beschreiben Alkylphenolformaldehydharze in Kombination mit hydrophilen-lipophilen Vinylpolymeren. Die Asphaltendispergierenden Eigenschaften von Dodecylbenzolsulfonsäure wurden beschrieben in US 4 414 035, außerdem durch D.-L. Chang und H.S. Fogler (SPE paper No. 25185, 1993) und durch M.N. Bouts et al. (J. pet. Technol. 47, 782-7, 1995).

30 Die bisher bekannten Dispergatoren können die durch das Ausfallen von Asphaltenen verursachten Probleme nur teilweise lösen. Da Öle in ihrer

Zusammensetzung variieren, können einzelne Dispergatoren nur in einem beschränkten Bereich wirksam arbeiten. Manchmal haben sogar kleine Änderungen in der Ölzusammensetzung einen großen Effekt auf die Dispergiereigenschaften für Asphaltene. Deshalb sind in einigen Fällen die bekannten Dispergatoren nicht zufriedenstellend und zusätzliche Typen sind erforderlich.

Es bestand somit die Aufgabe, neue Asphalt-Dispergatoren zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile der bisher bekannten Dispergatoren nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Ethercarbonsäuren der Formel  $RO(CH_2CHR_1O)_x(CH_2CHR_2O)_yCH_2CO_2H$  verwendet werden können, um das Ausfallen und/oder das Ablagern von Asphaltenen in Rohölen und davon abgeleiteten Produkten zu verhindern.

Gegenstand der Erfindung sind somit Rohöle und davon abgeleitete Produkte enthaltend als Asphaltendispergator Ethercarbonsäuren der Formel  $RO(CH_2CHR_1O)_x(CH_2CHR_2O)_yCH_2CO_2H$  worin

R C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander H oder Methyl, vorzugsweise H bedeuten, und x und y unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 20 sind, wobei die Summe aus x und y 1 bis 20, vorzugsweise 1,5 bis 8 beträgt.

Von Rohölen abgeleitete Produkte sind beispielsweise schweres Heizöl, Schiffsöl oder Bitumen.

Die erfindungsgemäßen Ethercarbonsäuren können neben anderen Methoden durch Umsetzung von Alkylphenol oder von Fettalkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zu den entsprechenden oxalkylierten Alkoholen und anschließender Reaktion mit Alkali (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid) und Natriumchloracetat bzw.

Chloressigsäurederivaten hergestellt werden; zur Isolierung der Ethercarbonsäuren wird anschließend angesäuert und die Ethercarbonsäure von der salzhaltigen Wasserphase getrennt.

- 5 Die so erhaltenen Produkte sind Mischungen von Molekülen mit verschiedenen Längen der Polyalkylenoxidketten. Die Zahlen x und y sind deshalb als Mittelwerte zu verstehen.

- 10 Geeignet für die Dispergierung von Asphaltenen sind sowohl reine Ethercarbonsäuren als auch deren technische Qualitäten, die neben Ethercarbonsäuren (in Anteilen > 50 %, bevorzugt 60-90 %) meist noch den zugrundeliegenden oxalkylierten Alkohol (in Anteilen von 1-40 %, bevorzugt 5-30 %) und Wasser (in Anteilen < 20 %, bevorzugt 2-10 %) enthalten. Bei den in den Beispielen genannten Ethercarbonsäuren handelt es sich um solche technische  
15 Qualitäten, die zwischen 60 und 80 % reine Ethercarbonsäure enthalten.

Der erfindungsgemäße Dispergator wird in einer Konzentration von 0,5 bis 10.000 ppm, vorzugsweise von 2 bis 2.000 ppm eingesetzt.

- 20 Zur leichteren Dosierung kann der Dispergator als Lösung in einem ölmischbaren Lösemittel formuliert werden, wie beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen von Kohlenwasserstoffen und einem aliphatischen Alkohol.

- Zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Dispergator können auch  
25 Alkylphenolformaldehydharze, oxalkierte Amine, Wachsdispergatoren oder beliebige Mischungen daraus verwendet werden. Ebenfalls können andere organische Säuren mit Tensideigenschaften wie z.B. Mono- oder Dialkylbenzolsulfonsäuren, Petrolsulfonsäuren und Alkansulfonsäuren als zusätzliche Komponenten eingesetzt werden.



## Prüfung der Wirksamkeit von Asphaltendispersatoren

### Prinzip des Dispergiertestes

- 5 Die Dispergierung, das Ausfällen von Asphaltene hängt von der Natur des Kohlenwasserstoffmediums ab. Asphaltene sind in aromatischen, aber nicht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Somit können Dispersatoren getestet werden, indem man das Öl oder extrahierte Asphaltene in einem aromatischen Lösemittel löst und indem man dann einen aliphatischen Kohlenwasserstoff zugibt,
- 10 um einen Niederschlag zu erzeugen. Da Asphaltene von dunkler Farbe sind, kann das Ausmaß des Niederschlages durch eine kolorimetrische Messung der überstehenden Flüssigkeit bestimmt werden. Je dunkler die überstehende Flüssigkeit ist, desto mehr Asphaltene bleiben dispergiert, d.h. umso besser ist der Dispersator. Dieser Test wird beschrieben in CA 2 029 465. In unserer Version des
- 15 Tests wird das Fällungsmedium so ausgewählt, daß die Asphaltene zum größten Teil, aber nicht komplett ausfallen.

### Vorschrift Dispergiertest

- 20 a) Eine 25 %ige Öl-Lösung in Toluol wird filtriert, um Verunreinigungen zu beseitigen;
- b) 9,5 ml Heptan als Fällungsmittel für Asphaltene und 0,5 ml Toluol/Dispersator-Mischung (25:1) in ein gut 10 ml fassendes graduiertes Glasröhrchen vorlegen und gut schütteln. Dies entspricht einer
- 25 Dispersatorkonzentration von 2000 ppm. Bei Bedarf kann die Menge Dispersator variiert werden. Für die Nullproben wird reines Toluol verwendet;
- c) in das Glasröhrchen wird dann 0,1 ml von der gefilterten Öl-Lösung dazugegeben und ebenfalls gut geschüttelt;
- d) das Ganze 2 Stunden ohne Erschütterungen stehenlassen. Die ausgefällten
- 30 Asphaltene sollen sich am Boden des Röhrchens sammeln können;
- e) nach Ablauf dieser Zeit wird das Volumen des Sediments an Hand der

Graduierung abgeschätzt, das Aussehen der gesamten Probe protokolliert und dann wird von der überständigen Phase 1 ml vorsichtig mit einer Pipette aufgenommen;

- f) die abgesaugte Menge wird in 5 ml einer 99:1 Toluol-Triethanolamin-Mischung gelöst und bei 600 nm photometriert.

#### Bewertung des Dispergiertests

Als relatives Maß für die Dispergierung wird folgender Ausdruck genommen

$$A = 100 (D - D_0) / D_0,$$

wobei D und  $D_0$  optische Dichte von Meßlösung und Blindprobe sind. Der maximal erreichbare Wert von A,  $A_{\max}$ , entspricht vollständiger Dispergierung der Asphaltene.

Sie kann abgeschätzt werden, indem ein Versuch ohne Dispergator, mit Toluol anstatt Heptan, durchgeführt wird - dadurch bleiben die Asphaltene vollständig dispergiert. Das Volumen des Sediments liefert eine weitere Information über die Wirksamkeit des Dispergators. Je kleiner die Menge an Sediment ist, desto besser dispergiert ist die Substanz.

#### Beispiele

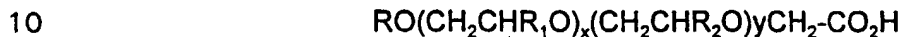
Mit einem asphaltenreichen Öl aus Venezuela wurden erfindungsgemäße Substanzen mit dem Dispergiertest geprüft. Die Dosis betrug 2000 ppm.

Nr.	R	R <sub>1</sub>	x	y	Dispergier- wirkung A [%]	Sediment- volumen ml
1	Oleyl	H	2	0	108	0
2	C <sub>14/15</sub> Alkyl	H	3	0	110	0
3	C <sub>14/15</sub> Alkyl	H	7	0	106	0
4	C <sub>12</sub> Alkyl	H	3	0	112	0
5	i-C <sub>9</sub> Arylalkyl	H	4	0	115	0
Null Probe	—	—	—	—	0	0,45

Bei dieser Versuchsreihe betrug die maximale Dispergierwirkung A<sub>max</sub> ca. 120 %

## 5 Patentansprüche:

1. Rohöle und davon abgeleitete Produkte, enthaltend als Asphalten-Dispergator Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



worin

R C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander H oder Methyl bedeuten, und

15 x und y unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 20 sind, wobei die Summe aus x und y 1 bis 20 beträgt.

2. Rohöle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl,

20 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> H und

x und y unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 20 sind, wobei die Summe aus x und y 1,5 bis 8 beträgt.

3. Verwendung von Ethercarbonsäuren gemäß Anspruch 1 als Asphalten-Dispergatoren in Rohölen und davon abgeleiteten Produkten.

25

4. Verfahren zum Dispergieren von Asphaltenen in Rohölen und davon abgeleiteten Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß Ethercarbonsäuren gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,5 bis 10.000, vorzugsweise von

30

2 bis 2.000 ppm zugegeben werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Alkylphenolformaldehydharze, oxalkierte Amine, Mono- oder Dialkylsulfonsäuren, Petrolsulfonsäuren, Alkansulfonsäuren, Wachsdispergator oder beliebige Mischungen daraus verwendet werden.

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04158

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 E21B37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 207 312 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 7 January 1987 see column 4, line 1 - line 29 ---	1
A	US 5 021 498 A (STEPHENSON WILLIAM K ET AL) 4 June 1991 see column 2, line 5 - line 19 -----	5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 1998

Date of mailing of the international search report

27/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0207312 A	07-01-1987	DE 3523355 A	08-01-1987
		CA 1262821 A	14-11-1989
		US 4722396 A	02-02-1988
US 5021498 A	04-06-1991	CA 2029465 A	09-05-1991
		US 5073248 A	17-12-1991
		US 5100531 A	31-03-1992
		US 5143594 A	01-09-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In itionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04158

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 E21B37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 207 312 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 7. Januar 1987 siehe Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 29 ---	1
A	US 5 021 498 A (STEPHENSON WILLIAM K ET AL) 4. Juni 1991 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 19 -----	5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rotsaert, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0207312 A	07-01-1987	DE 3523355 A	08-01-1987
		CA 1262821 A	14-11-1989
		US 4722396 A	02-02-1988
US 5021498 A	04-06-1991	CA 2029465 A	09-05-1991
		US 5073248 A	17-12-1991
		US 5100531 A	31-03-1992
		US 5143594 A	01-09-1992